

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005
10/525818
PCT/JP03/10629

22.08.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月28日

出願番号
Application Number: 特願2002-248004

[ST. 10/C]: [JP2002-248004]

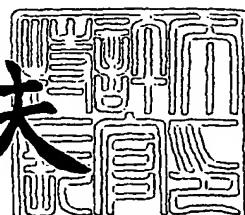
出願人
Applicant(s): 日清紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 14305
【提出日】 平成14年 8月28日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 H01M 10/26
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 圓尾 龍哉
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 丸金 祥子
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 増田 現
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 佐藤 貴哉
【特許出願人】
【識別番号】 000004374
【氏名又は名称】 日清紡績株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【フルーフの要否】 要

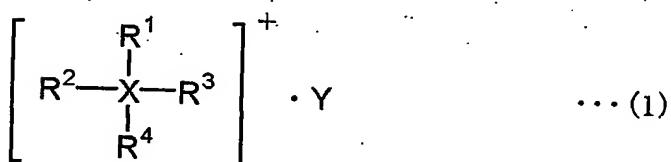
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質および非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなることを特徴とする非水電解質。

【化1】



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_nで表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

【請求項2】 前記化合物の含有量が、0.1～30重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質。

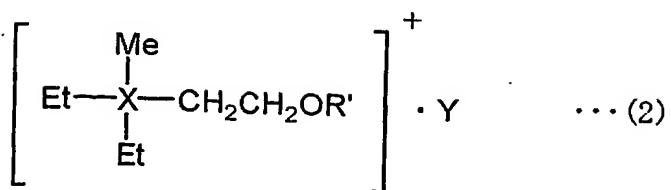
【請求項3】 前記化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質。

【請求項4】 前記イオン性液体の融点が、25℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項5】 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項6】 前記イオン性液体が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質。

【化2】



〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

【請求項7】 前記Yが、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、またはCF₃CO₂⁻であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項8】 前記リチウム塩が、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水電解質。

【請求項9】 リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求項1～8のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質およびこの非水電解質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが、静電気的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は

水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温溶融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

【0003】

上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空气中での取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

このような状況下、1992年にWikesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空气中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

【0004】

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特開平11-260400号公報では、常温溶融塩（イオン性液体）とカーボネート化合物からなる非水電解質を用いた非水電解質二次電池が報告されている。

しかしながら、この公報で用いられている常温溶融塩は、主としてイミダゾリウムイオン系のものであり、比較的凝固点が高いことから、電池の低温特性という点において、未だ不充分である。

また、カーボネートを加えて常温溶融塩の還元分解を抑える工夫はなされているものの、塩自体の電位窓がそれほど広くないため、電池の充放電時に塩が還元分解を受け易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体を含み、低温特性および安定性に優れた二次電池を与える非水電解質、およびこの非水電解質を備えた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

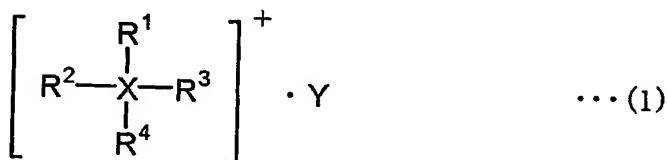
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低融点を有し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池の充放電時に還元分解を受けにくく、非水電解質として優れていることを見いだし、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、

- 下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなることを特徴とする非水電解質、

【化3】



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

- 前記化合物の含有量が、0.1～30重量%であることを特徴とする1の非水電解質、
- 前記化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレ

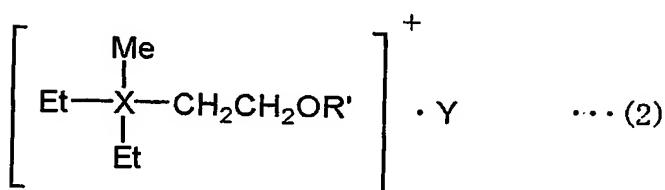
ンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする1または2の非水電解質、

4. 前記イオン性液体の融点が、25℃以下であることを特徴とする1～3のいずれかの非水電解質、

5. 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする1～4のいずれかの非水電解質、

6. 前記イオン性液体が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする1～4のいずれかの非水電解質、

【化4】



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

7. 前記Yが、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、またはCF₃CO₂⁻であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

8. 前記リチウム塩が、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

9. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～8のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池、

を提供する。

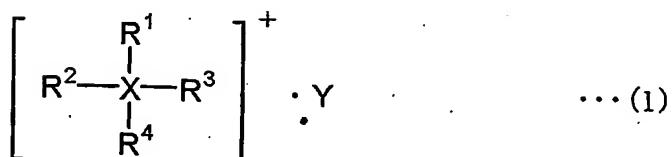
【0008】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式（1）で示され、融点が50℃以下のものである。

【0009】

【化5】



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_nで表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

【0010】

ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、R¹～R⁴の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基があることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成していてもよい。

また、R' - O - (CH₂)_nで表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記nは1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、2～4が好ましく、特に、n=2が好ましい。

【0011】

また、R¹～R⁴のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、Xに窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピ

ペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

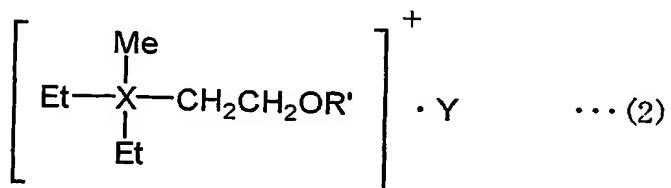
【0012】

特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(2)で示される4級塩も好適に用いることができる。

【0013】

【化6】



〔式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

【0014】

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、HSO₄⁻、ClO₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中での解離度、安定性等を考慮すると、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻を用いることが好ましい。

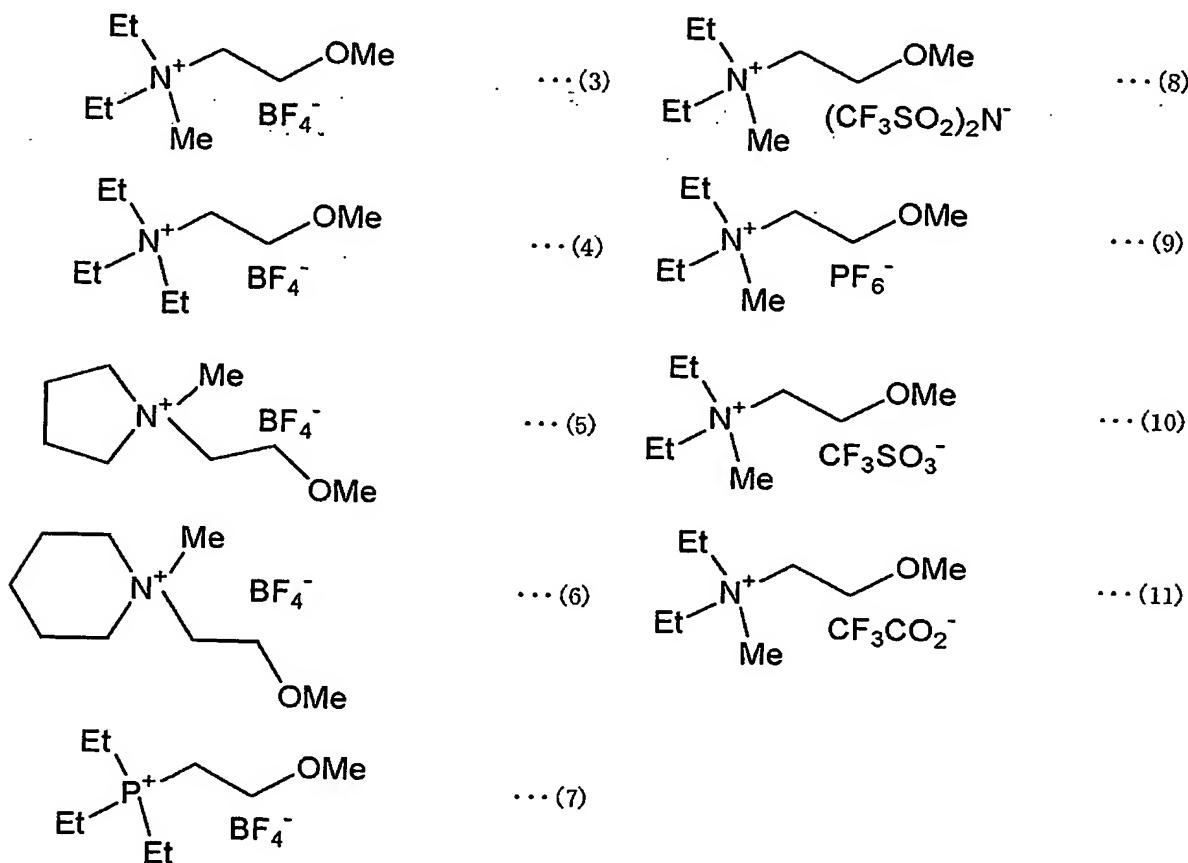
これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、(CF₃SO₂)₂N⁻を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、PF₆⁻よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、BF₄⁻を用いることが好ましい。

【0015】

本発明において、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物(3)～(11)が挙げられる(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。

【0016】

【化7】



【0017】

上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウツッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4級アンモニウム塩

を得ることができる。

【0018】

具体例として、4級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

【0019】

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

【0020】

上記イオン性液体の融点は、50℃以下であり、好ましくは25℃以下、特に好ましくは15℃以下である。ここで、融点が50℃を超えると、低温下において電解質中でイオン性液体が析出し、イオン電導率が低下する可能性が高くなる。上記イオン性液体の融点は低いほど好ましく、その下限値は特に限定されない。

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して低い融点を有しているから、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池の電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池を得ることができる。

【0021】

また、上記イオン性液体は、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体と比較して、広い電位窓を有しているから、それ自体充放電時に還元分解

を受けにくく、さらに、後に詳述するイオン性液体よりも貴な電位で還元分解される化合物を上記イオン性液体に添加して電解質を調製することで、イオン性液体の充放電に伴う還元分解をより効果的に抑制することができ、その結果、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい、安定性の高い二次電池を得ることができる。

【0022】

本発明に係る非水電解質は、上述したイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなるものである。

ここで、イオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物は、二次電池の活性物質上、特に負極活性物質上で、充放電に伴う電気化学反応により、SEI (Solid Electrolyte Interphase) と呼ばれる被膜を形成するものであり、この際にイオン性液体よりも貴な電位で還元分解されるという特性を有する化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、環状もしくは鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エーテル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物またはこれらの混合物等を用いることができる。

【0023】

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートまたはビニレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリクロロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリペフルオロエチル)、2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-

オン、2-トリフルオロエトキシ-1、3、2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1、3、2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えば、 γ -アブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0024】

これらの各種化合物の中でも、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物は、高い充放電特性および高出力特性等の電池性能を示すことから、好適に用いられ、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上が好適に用いられる。

【0025】

特に、上記ビニレンカーボネートは、その他のカーボネート化合物と比較してより貴な電位で還元分解され、均一で薄いSEIを形成することから、より好適に用いることができる。すなわち、ビニレンカーボネートを用いることで、電位窓が比較的狭いイオン性液体を電解質として使用することが可能になるとともに、このようなイオン性液体を用いた場合でも、ビニレンカーボネートが還元分解されて均一で薄いSEIを形成することで、非水電解質二次電池のSEIによるインピーダンスの上昇を抑制することができるものである。

【0026】

上記非水電解質において、イオン性液体よりも貴な電位で還元分解される化合物の含有量は、非水電解質全体に対して、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは0.2~20重量%、特に好ましくは0.4~15重量%である。

ここで、上記化合物の含有量が、0.1重量%未満であると、上述した電位窓の広いイオン性液体を用いたとしても、このイオン性液体の充放電時の還元分解を効率的に抑制し難くなる虞が高まり、結果として二次電池のサイクル寿命および安定性の向上を達成できなくなる虞がある。一方、含有量が30重量%を超えると、不燃性であるイオン性液体の非水電解質中に占める割合が低くなるため、

二次電池の安全性が低下する虞がある。

【0027】

上記リチウム塩としては、非水電解質二次電池に用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 を用いることが好ましい。

【0028】

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、 $0.05 \sim 3 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池の製造が困難になる虞がある。

【0029】

以上のような本発明の非水電解質によれば、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体よりも広い電位窓を有するイオン性液体を用いるとともに、これよりも貴な電位で還元分解される化合物を含有しているから、イオン性液体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。

また、上記イオン性液体が、従来公知のイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体よりも低融点を有しているから、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

【0030】

上述した本発明の非水電解質は、高分子化合物と混合し、高分子電解質として使用することも可能である。

ここで、高分子化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、(a) ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b) オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c) ポリグリシドール誘導体、(d) シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e) 熱可塑性ポリウレタン等を好適に用いることができる。

【0031】

上記(a) ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、フルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、リチウム塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

【0032】

上記(b) オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(12)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。

【0033】

【化8】



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

【0034】

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くのリチウム塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バイン

ダ-成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を充分に發揮できる。

【0035】

上記式(12)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物(ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

【0036】

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

【0037】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

【0038】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシ

アルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

【0039】

上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(13)で示される単位(以下、A単位という)と、下記式(14)で示される単位(以下、B単位という)とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【0040】

【化9】



【0041】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

【0042】

上記ポリグリシドールは、分子中にA、B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10,000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA:B=1/9~9/1、好ましくは3/7~7/3である。なお、A、B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

【0043】

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲルfiltrationクロマトグラフィー（G P C）を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（M_w）が好ましくは200～730,000、より好ましくは200～100,000、さらに好ましくは600～20,000のものである。また、平均分子量比（M_w/M_n）が1.1～2.0、より好ましくは1.1～1.0である。

【0044】

これら上記高分子化合物（a）～（c）は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、R⁵CO—基（R⁵は炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基）、R⁵₃Si—基（R⁵は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基から選ばれる1種または2種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができます。

【0045】

ここで、炭素数1～10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0046】

この場合、上記高分子化合物（a）～（c）の水酸基を極性の高い置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる（誘電率が高まる）ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

【0047】

上記高分子化合物（a）～（c）の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物（a）～（c）と、水酸基反応性の化合物とを反応させ

ることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数1～10の非置換または置換一価炭化水素基、R₅CO-基（R₅は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

【0048】

一方、高分子化合物(a)～(c)に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、R₅Si-基（R₅は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R₅Si-基としては、R₅が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくはR₅はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

【0049】

なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

【0050】

上記(d)シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式(12)で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

【0051】

このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

【0052】

上記(e) 熱可塑性ポリウレタンとしては、(A) ポリオール化合物と、(B) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(C) 鎮伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0053】

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000~5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500~3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【0054】

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイ

ソシアネート, 1, 5-ナフチレンジイソシアネート, キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート, イソホロンジイソシアネート, 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート, 水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

【0055】

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール, プロピレングリコール, 1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン, 1, 4-シクロヘキサンジオール, ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン, エチレンジアミン, ヘキサメチレンジアミン, キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組合させて用いることができる。

【0056】

なお、上記熱可塑性ポリウレタンにおいては、(A) 成分のポリオール化合物100重量部に対して(B) 成分のポリイソシアネート化合物を5~200重量部、好ましくは20~100重量部添加し、(C) 成分の鎖伸長剤を1~200重量部、好ましくは5~100重量部添加する。

【0057】

以上説明したように本発明の非水電解質と、高分子化合物とを混合することにより得られる高分子電解質によれば、上述したイオン性液体とこれよりも貴な電位で還元分解される化合物を含んでいるため、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固

に接着する機能をも充分に発揮することができる。

【0058】

また、上述した本発明の非水電解質には、分子内に反応性二重結合を有する化合物を添加し、これを反応、固化させて高分子電解質として使用することも可能である。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物を添加し、この化合物の反応により高分子を形成させ、電解質の形状保持能力を高めるものである。

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中における反応性二重結合の数が2個以上であると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

【0059】

さらに、本発明の非水電解質に、上記反応性二重結合に加えて上述した高分子化合物を添加した場合には、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

【0060】

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述した高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、後述する分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添加する必要がある。

【0061】

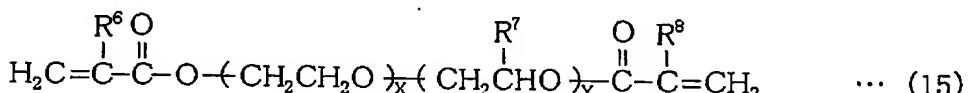
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシー1,3-ジアクロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられる。

【0062】

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式（15）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式（16）で示されるポリオキシアアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物とを組み合わせて用いることが推奨される。

【0063】

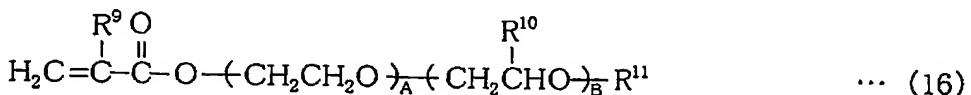
【化10】



(但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。)

【0064】

【化11】



(但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。)

【0065】

上記式(15)において、例えば、 $X=9$ 、 $Y=0$ 、 $R^6=R^8=CH_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式(16)において、例えば $A=2$ または 9 、 $B=0$ 、 $R^9=R^{11}=CH_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

【0066】

上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、sem - IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。

【0067】

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

[ジエステル化合物/モノエステル化合物] = 0.1~2、特に 0.3~1.5

[ジエステル化合物/トリエステル化合物] = 2~15、特に 3~10
の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

【0068】

以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述したイオン性液体と、これよりも貴な電位で還元分解される化合物とを含むので、低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を2個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、sem - IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有する

ため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

【0069】

本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質または高分子電解質を用いたものである。

【0070】

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活性物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと正極活性物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

【0071】

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

【0072】

【数1】

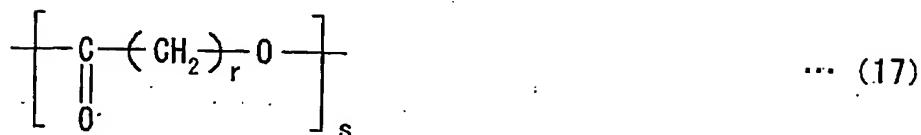
$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)} - 20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0073】

上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(3)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。

【0074】

【化12】



(式中、rは3~5、sは5以上の整数を示す。)

【0075】

次に、上記(I I)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P(V D F-H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(V D F-C T F E)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000~2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000~1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

【0076】

上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスバンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0077】

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物(

リチウム含有複合酸化物)が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物(リチウム含有複合酸化物)としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ (但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$)等が挙げられる。

【0078】

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0079】

上記正極用バインダー組成物において、バインダー樹脂100重量部に対して正極活物質の添加量は1,000～5,000重量部、好ましくは1,200～3,500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

【0080】

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

【0081】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用

することができる。

【0082】

上記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素質材料を用いる。

この炭素質材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素質材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素纖維、活性炭等の炭素質材料を使用することができる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

【0083】

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー100重量部に対して負極活物質の添加量は500～1,700重量部、好ましくは700～1,300重量部であり、導電材の添加量は0～70重量部、好ましくは0～40重量部である。

【0084】

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物100重量部に対して30～300重量部程度である。

【0085】

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200μm、特に50～150μmの均一な厚みに形成することが好ましい。

【0086】

また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン纖維・サイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維シート、セルロース系電解紙、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0087】

本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折疊、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解液を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

【0088】

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、P H S 等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

【0089】**【実施例】**

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

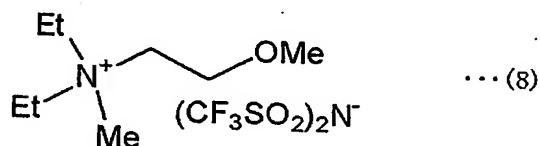
なお、実施例1～8および比較例1、2までは、本発明の電解質溶液の負極側での性能をみる目的で、対極にリチウム金属を用いた。この場合、慣用的には炭素質負極は正極となるが、放電時にリチウムイオンを受け取って還元されるため、ここでは負極と呼び、還元方向を充電と呼ぶことにした。

【0090】

[合成例1] 化合物(8)の合成

【0091】

【化13】



【0092】

ジエチルアミン（関東化学（株）製）100mlと2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127MPa (1.3kgf/cm²) であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）5.6gを溶解した水溶液200mlを加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100mlを加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9g得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

【0093】

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一

晩搅拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固体分をエタノール（和光純薬工業（株）製）一テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g 得た。

【0094】

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0 g をアセトニトリル（関東化学（株）製）50 mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）製）9.5 g を加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間搅拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗净し、有機層中の不純物を取り除いた。

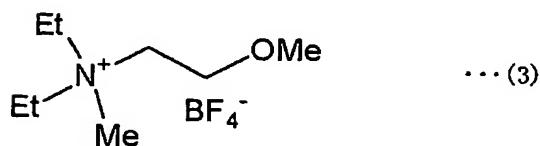
洗净後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物（8）を6.8 g 得た。

【0095】

【合成例2】 化合物（3）の合成

【0096】

【化14】



【0097】

合成例1と同様にして得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 mLに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 mLを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩搅拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固体分をエタノール（和光純薬工業（株）製）一テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16 g 得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩15.0 g を蒸留水100 mLに溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37 g を加え、3時間搅拌した。この反応混合物を減圧滤過して、沈殿物を取り除いた後、搅拌

下、42%テトラフルオロホウ酸（関東化学（株）製）を反応液がpH5～6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温（25℃）で液体状の化合物（3）を得た。

【0098】

[合成例3]

トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（キシダ化学（株）製）5.74gを、クロロホルムとアセトニトリルとの1:1（体積比）混合溶媒30mlに添加して攪拌し、懸濁液を調製した後、この懸濁液に1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド（東京化成工業（株）製）2.92gをクロロホルムとアセトニトリルとの1:1（体積比）混合溶媒30mlに溶解させた溶液を添加し、80分間攪拌した。生成した結晶を減圧濾過で除去し、濾液中の溶媒をエバボレータおよび真空ポンプで留去した。

得られた残留分4.85gをさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ワコーゲル C-200、和光純薬工業（株）製、溶出液：クロロホルムとメタノールとの1:1（体積比）混合溶媒）にて精製し、室温で液状のイミダゾリウム系イオン性液体3.06gを得た。

【0099】

[合成例4]

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000（PEG4000-S、三洋化成工業（株）製）60.20重量部と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1, 4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（M_w）は1.05×10⁵であった。このポリウレタン樹脂8重量部をN-メチル-2-ピロリドン92重量部

に溶解することによって、ポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0100】

【実施例1】評価電池1

〈炭素質負極の作製〉

炭素質負極活物質としてMCMB（MCMB 6-28、大阪ガスケミカル（株）製）92重量部、およびポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液80重量部と、N-メチル-2-ピロリドン40重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の炭素質負極用組成物を得た。この炭素質負極用組成物を、銅箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして炭素質負極を作製した。

【0101】

〈電解液の調製〉

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、これに対してビニレンカーボネート10重量部を添加した溶液を調製した。

〈評価電池の作製〉

上記で作製した炭素質負極を12mmφに、セパレータ（ポリオレフィン多孔膜E25MMMS 東燃タピルス（株）製）を13mmφにそれぞれ切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。電解液を含浸させた炭素質負極と12mmφの円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉することにより評価電池を作製した。

【0102】

〈充放電試験〉

製作した評価電池について、充電電圧を10mV、放電電圧を1.5Vに設定し、電流密度0.03mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、炭素質負極の充電容量297mA·h/g、1サイクル目の充放電効率83.3%となった。

【0103】

[比較例1] 評価電池2

電解液を合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させた溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例1と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 151 mA h/g 、1サイクル目の充放電効率45.7%となった。

実施例1と比較例1の1サイクル目の充電曲線を図1に示す。

【0104】

[比較例2] 評価電池3

電解液として合成例3で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート10重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について、実施例1と同様の充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 243 mA h/g 、1サイクル目の充放電効率68.2%となった。

【0105】

[実施例2] 評価電池4

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート5重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例1と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 285 mA h/g 、1サイクル目の充放電効率82.7%となった。

【0106】

[実施例3] 評価電池5

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタノン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート1重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例1と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量279mA h/g、1サイクル目の充放電効率81.5%となった。

【0107】

[実施例4] 評価電池6

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタノン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してエチレンカーボネート10重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例1と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量273mA h/g、1サイクル目の充放電効率79.3%となった。

【0108】

[実施例5] 評価電池7

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタノン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1:1(体積比)で混合した溶液10重量部を添加した溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例1と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量277mA h/g、1サイクル目の充放電効率80.8%となった。

【0109】

[実施例6] 評価電池8

電解液として合成例1で得られたイオン性液体83重量部にトリフルオロメタ

ン酸イミドリチウム 1.7 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2.70 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 78.2 % となった。

【0110】

[実施例 7] 評価電池 9

電解液として合成例 2 で得られたイオン性液体 9.6 重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2.82 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 81.9 % となった。

【0111】

[実施例 8] 評価電池 10

電解液として合成例 1 で得られたイオン性液体 9.6 重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 1.0 重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した評価電池について実施例 1 と同様に充放電試験を行った結果、炭素質負極の容量 2.88 mA h/g、1 サイクル目の充放電効率 82.6 % となった。

【0112】

上記各実施例、比較例における炭素質負極の容量および 1 サイクル目の充放電効率を下記表 1 にまとめて示す。

【0113】

【表1】

	炭素質負極 容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)
実施例1	297	83.3
実施例2	285	82.7
実施例3	279	81.5
実施例4	273	79.3
実施例5	277	80.8
実施例6	270	78.2
実施例7	282	81.9
実施例8	288	82.6
比較例1	151	45.7
比較例2	243	68.2

【0114】

表1に示されるように、上記実施例1～8で得られた評価電池は、本発明のイオン性液体およびこのイオン性液体よりも貴な電位で還元分解される化合物を含む非水電解質を用いているから、該化合物を含まない電解質を用いた比較例1の評価電池と比べ、炭素質負極容量および充放電効率が著しく高いことがわかる。

また、イミダゾリウムイオンを含むイオン性液体と上記化合物とを含む電解質を用いた比較例2の評価電池と比べても、負極容量および充放電効率とも格段に向上していることがわかる。

【0115】

〔実施例9〕 二次電池1

〈正極の作製〉

正極活物質としてLiCoO₂92重量部と、導電剤としてケッテンプラック3重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン20重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上

にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして正極を作製した。

【0116】

〈炭素質負極の作製〉

炭素質負極活物質としてMCMB（MCMB 6-28、大阪ガスケミカル（株）製）92重量部、およびポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン9.0重量部に溶解した溶液80重量部と、N-メチル-2-ピロリドン4.0重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の炭素質負極用組成物を得た。この炭素質負極用組成物を銅箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして炭素質負極を作製した。

〈電解液の調製〉

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーポネート10重量部を添加した溶液を調製した。

【0117】

〈二次電池の作製〉

上記で作製した正極と炭素質負極をそれぞれ11mmφ、12mmφに、セパレータ（ポリオレフィン多孔膜E25MMS 東燃タピルス（株）製）を13mmφに切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

【0118】

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を4.2V、放電電圧を2.7Vに設定し、電流密度0.03mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、電池容量0.723mAh、1サイクル目の充放電効率76.5%となった。その後、同様の条件で20サイクルの充放電試験を行った結果、20サイクル目の放電容量維持率（1サイクル目の放電容量に対する20サイクル目の放電容量の割合）は

、97.2%であった。1サイクル目の充放電曲線を図2に示す。

【0119】

[実施例10] 二次電池2

〈二次電池の作製〉

電解液として合成例2で得られたイオン性液体96重量部にテトラフルオロホウ酸リチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート10重量部添加した溶液を用いた以外は、実施例9と同様にして二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例9と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.714mA h、1サイクル目の充放電効率75.9%となった。その後実施例9と同様にして20サイクルの充放電試験を行った結果、20サイクル目の放電容量維持率は、96.8%であった。

【0120】

[実施例11] 二次電池3

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例3で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作成した。

〈電解液の調製〉

電解液として合成例1で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート10重量部を添加した溶液を調製した。

【0121】

〈二次電池の作製〉

実施例9と同様に作製した正極と炭素質負極をそれぞれ11mmφ、12mmφに切り取り、上記で調製した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、上記ポリウレタン樹脂膜を13mmφに切り取り、上記で調製した電解液に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積

層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例9と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.708mA h、1サイクル目の充放電効率75.5%となった。その後実施例9と同様にして20サイクルの充放電試験を行った結果、20サイクル目の放電容量維持率は、96.1%であった。

【0122】

【実施例12】二次電池4

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数=9）100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数=2）70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート8.41重量部とを混合し、この混合組成物14.5重量部に対し、実施例11で作製した電解質溶液を85重量部とアゾビスイソブチロニトリル0.5重量部を加えることにより電解質用組成物を調製した。

【0123】

〈二次電池の作製〉

実施例9と同様に作製した正極と炭素質負極をそれぞれ11mmφ、12mmφに切り取り、セパレータ（ポリオレフィン多孔膜E25MMS 東燃タピルス（株）製）を13mmφに切り取り、上記で調製した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と炭素質負極を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後55℃で2時間、80℃で0.5時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例9と同様に充放電試験を行った結果、電池容量0.706mA h、1サイクル目の充放電効率75.0%となった。その後実施例9と同様に20サイクルの充放電試験を行った結果、20サイクル目の放電容量維持率は、95.3%であった。

【0124】

上記各実施例で得られた二次電池の放電容量、1サイクル目の充放電効率、および放電容量維持率について下記表2にまとめて示した。

【0125】

【表2】

	放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	放電容量維持率 (%)
実施例9	0.723	76.5	97.2
実施例10	0.714	75.9	96.8
実施例11	0.708	75.5	96.1
実施例12	0.706	75.0	95.3

【0126】

表2に示されるように、本発明のイオン性液体を含む電解質を含んで構成された実施例9～12の非水電解質二次電池は、放電容量、充放電効率、および放電容量維持率に優れていることがわかる。

【0127】

【発明の効果】

本発明によれば、低融点を有するとともに広い電位窓を有するイオン性液体と、これよりも貴な電位で還元分解される化合物とを非水電解質に含んでいるから、この非水電解質を二次電池の電解質として用いることで、低温特性、安定性およびサイクル維持率に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1および比較例1の評価電池の1サイクル目の充電曲線を示すグラフである。

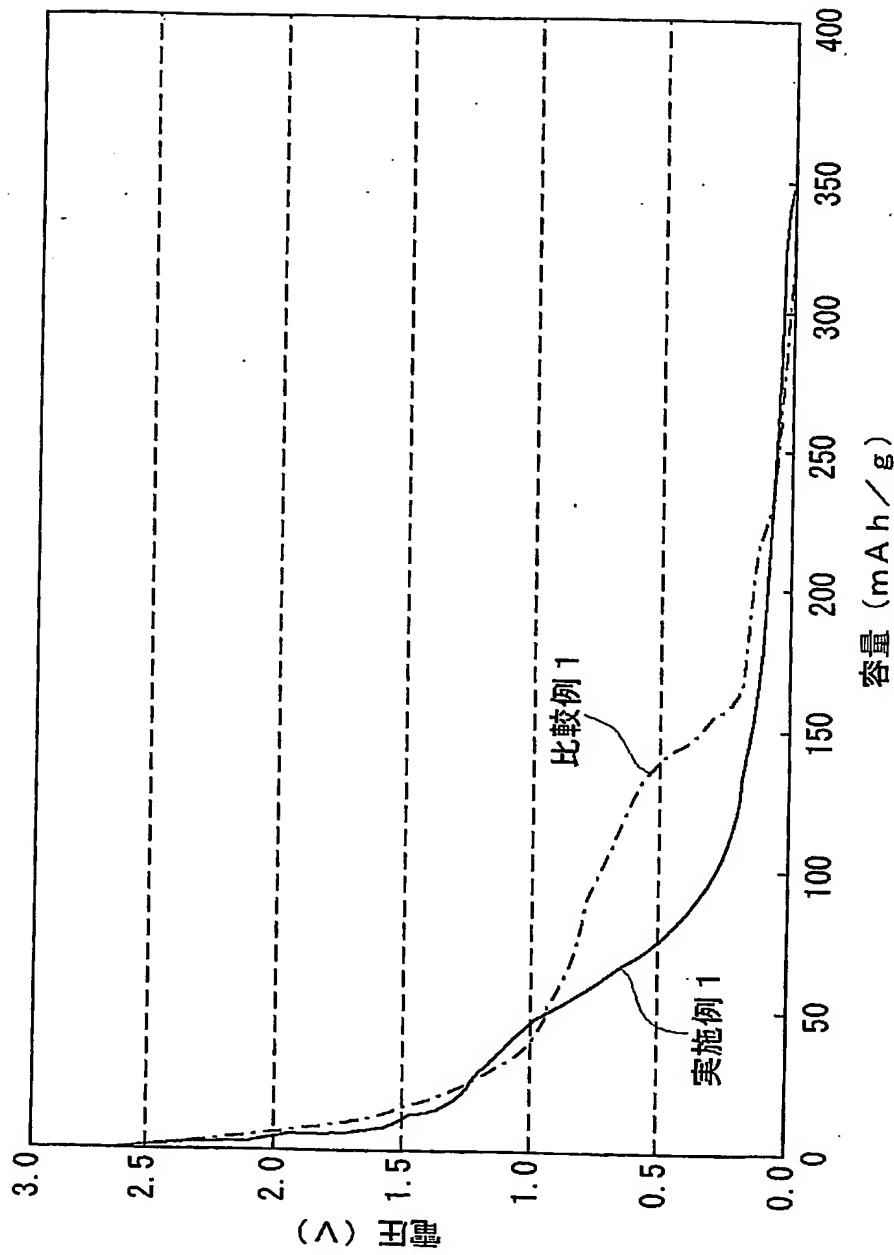
【図2】

実施例9の非水電解質二次電池の1サイクル目の放電曲線を示すグラフである。

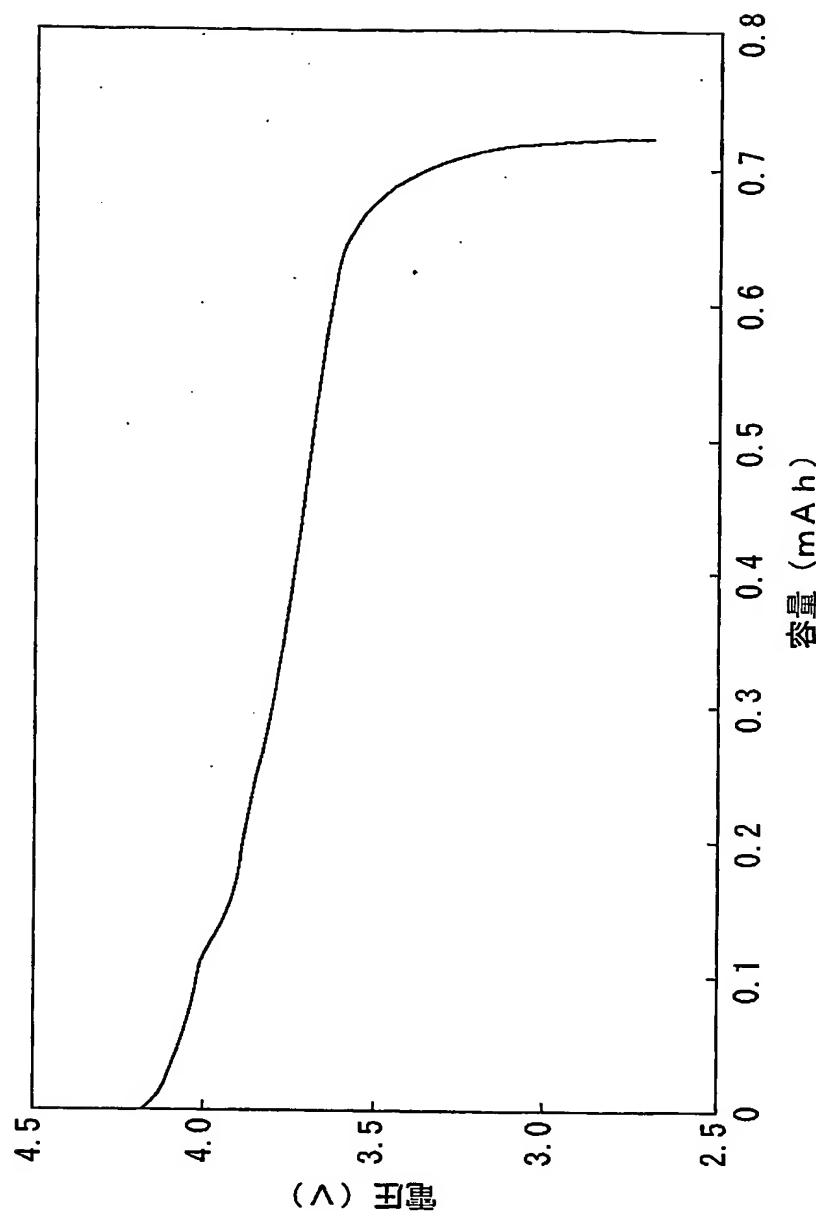
。

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



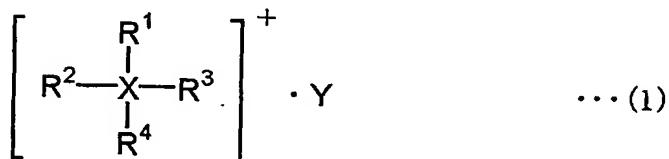
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イオン性液体を含み、低温特性および安定性等に優れた二次電池を与える非水電解質を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（1）で示され、融点が50℃以下のイオン性液体と、このイオン性液体より貴な電位で還元分解される化合物と、リチウム塩とを含んでなる非水電解質。

【化1】



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_nで表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

【選択図】 なし

特願2002-248004

出願人履歴情報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名 日清紡績株式会社